

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

Rec'd PCT/PTC 03 OCT 2004
PCT/ SE 03 / 0 0 3 7 9

REC'D 26 MAR 2003

WIPO PCT

Intyg Certificate



Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.

(71) Sökande Sandvik AB, Sandviken SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0201042-9
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2002-04-05
Date of filing

Stockholm, 2003-03-12

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

Lina Oljeqvist
Lina Oljeqvist

Avgift
Fee

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

PATENT- OCH
REGISTRERINGSVERKET
SWEDEN

Postadress/Adress
Box 5055
S-102 42 STOCKHOLM

Telefon/Phone
+46 8 782 25 00
Vx 08-782 25 00

Telex
17978
PATOREG S

Telefax
+46 8 668 02 86
08-668 02 86

BEST AVAILABLE COPY

Tillverkningsförfarande för ett värmeelement av molybdensilicidtyp, jämte ett värmeelement.

5 Föreliggande uppfinning hänför sig till ett förfarande för tillverkning av ett värmeelement av molybdensilicidtyp jämte ett värmeelement.

10 I de svenska patenten nr 0003512-1 och 0004329-9 beskrives elektriska motståndselement av molybdensilicidtyp. Enligt patentet 0003512-1 innehåller värmeelementets motståndsmaterial $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, där detta material bringas innehålla aluminium i tillräcklig grad för att pestbildning väsentligen förhindras.

15 Det har nämligen visat sig att när ett sådant material opereras vid ett temperaturintervall av 400 -600 °C bildas ingen eller endast mycket liten mängd pest. Pest bildas genom att MoSi_2 och O_2 bildar MoO_3 .

20 Att pestbildningen kraftigt minskar eller försvinner beror på att Al_2O_3 bildas på elementets yta.

Enligt en föredragen utföringsform bringas x ligga i intervallet 0.2 - 0.6.

25 Det andra patentet nr 0004329-9 avser ett förfarande för att öka livslängden för värmeelement väsentligen bestående av molybdendisilicid samt legeringar av detta grundmaterial, där elementet opererar vid en hög temperatur.

30 Enligt patentet bringas värmeelementet att innehålla aluminium i tillräcklig grad för att ett stabilt, långsamt växande

skikt av aluminiumoxid ska upprätthållas på värmeelementets yta.

Enligt ett föredraget utförande bringas värmeelementets material innehålla $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, där x ligger i intervallet 0.2 - 0.6.

Ett material av molybdensilicidtyp med aluminium har visat sig uppvisa förbättrade korrosionsegenskaper både vid låg och hög temperatur.

Vid tillverkning av dylika material blandas ofta MoSi_2 pulver med oxidiska råmaterial såsom aluminosilikater. När råmaterialet bentonitlera används erhålls en relativt låg smältpunkt som bidrar till s.k. smältfassintring resulterande i täta material innehållande MoSi_2 samt en andel om 15 - 20 vol% aluminiumsilikat.

Bentonitlera har olika sammansättningar. Vissa bentoniter innehåller 60 vikts% SiO_2 och vissa innehåller drygt 70 vikts% SiO_2 . Innehållet av Al_2O_3 varierar men ligger normalt mellan 13 - 20 vikts%. Smältpunkten varierar mellan omkring 1200 - 1400 °C.

Bentonitlera innehållande huvudsakligen SiO_2 kan användas vid tillverkning av värmeelement innehållande $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. Vid sintring med en Al - legerad silicid sker härvid en kemisk utbytesreaktion där syrets högre affinitet till Al än till Si leder till att Si lämnar aluminiumsilikatet och går till siliciden orskat av att Al lämnar siliciden och suggs upp av oxidfasen. Denna utbytesreaktion bidrar även till en förbättrad sintringsbarhet hos kompositmaterialet. Det slutliga

materialet innehåller väsentligen en Al - utarmad $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, där oxidfasen i allt väsentligt innehåller Al_2O_3 .

Det normala tillverkningsförfarandet är att molybden, kisel
 5 och aluminium i pulverform blandas och antändes, normalt
 under skyddsgasatmosfär. Detta ger en kaka av materialet
 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$, där y är större än x i formeln ovan på grund av
 nämnda utbytesreaktion. Reaktionen är exotermisk. Därefter
 krossas kakan och finmåles till en partikelstorlek av normalt
 10 1 - 20 mikrometer. Detta pulver blandas med bentonitlera så
 att ett våtkeramiskt material bildas. Materialet extruderas
 och torkas till en stång med det blivande elementets diame-
 ter. Därefter sintras materialet vid en temperatur översti-
 gande ingående komponenters smälttemperatur.

15 Det föreligger dock ett problem med element av föreliggande
 slag. Detta problem är att den oxid som bildas på elementets
 yta, nämligen Al_2O_3 , ibland skalar, dvs lossnar från element-
 ytan, vid cyklisk drift.

20 En skalande oxid ger ett sämre skydd mot fortsatt oxidation
 av aluminium som snabbare utarmas ur elementets ytskikt. En
 skalade oxid kan dessutom förorena den ugn i vilket elementet
 är monterat med risk för att prestanda och utssende hos vär-
 25 mebehandlade produkter i ugnar med dylika element kraftigt
 försämrats. Detta begränsar således användandet av dylika
 element i värmningsprocesser.

Föreliggande uppfinning löser detta problem.

30 Föreliggande uppfinning hänför sig således till ett förfaran-
 de för tillverkning av ett värmeelement väsentligen bestående
 av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial,

och utmärkes av, att ett material väsentligen innehållande $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ och Al_2O_3 tillverkas genom att en molybdenaluminosilicid ($\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$) blandas med SiO_2 , där SiO_2 har en renhetsgrad av åtminstone 98 %.

5

Vidare hänför sig uppfinningen till ett värmeelement av det slag och med de huvudsakliga särdrag som anges i patentkravet 5.

10 Nedan beskrives uppfinningen närmare.

Föreliggande tillverkningsförfarande av ett värmeelement väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial sker ett pulver väsentligen innehållande
15 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ blandas med SiO_2 med en hög reningsgrad. Ren kiseldioxid har en smälttemperatur av ungefär 1700 °C. Vid användandet av SiO_2 medför dock nämnda utbytesreaktion mellan Si i oxiden och Al i siliciden att materialet sintrar väl till ett tätt material med hög densitet.

20

Nämnda SiO_2 kan föreligga som ren SiO_2 eller som aluminiumsilikater med hög renhet. Emellertid kan SiO_2 ingå i silikater, där övriga ämnen i silikatet har sådana egenskaper att molybdensilicid inte kan legeras med ämnet eller ämnena ifråga och
25 sådana egenskaper att molybdensilicidens kristallgitters symmetri bibehålles. Exempel på tänkbara material är mullit och sillimanit.

30

Genom uppfinningen ersätts således bentonitleran med kiseldioxid, varigenom föroreningar i bentonitleran, såsom Mg, Ca, Fe, Na och K inte överföres till elementet, varigenom den negativa inverkan på elementets funktion som föroreningarna har elimineras.

Det är möjligt att delvis substituera molybden med Rh eller W i materialet $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ utan att kristallgittrets symmetri förändras.

5

Det har överraskande visat sig att vid låga föroreningshalter erhålls en oxid som inte skalar efter cyklisk drift mellan rumstemperatur och hög temperatur, exempelvis 1500 °C.

10 Enligt en utföringsform bringas x bringas ligga i intervallet 0.4 - 0.6.

Enligt ytterligare ett föredraget utförande bringas x ligga i intervallet 0.45 - 0.55.

15

Föreliggande uppfinning löser således det inledningsvis nämnda problemet och medför att föreliggande element med fördel kan användas i ugnar utan att påverka det material som behandlas i ugnen.

20

Föreliggande uppfinning skall inte anses begränsad till ovan angivna utföringsformer utan kan varieras inom dess av bifogade patentkrav angivna ram.

25

P402-04-05

Patentkrav.

1. Förfarande för tillverkning av ett värmeelement
väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av
5 detta grundmaterial, k ä n n e t e c k n a t a v, att ett
material väsentligen innehållande $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ och Al_2O_3 till-
verkas genom att en molybdenaluminosilicid ($\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$)
blandas med SiO_2 , där SiO_2 har en renhetsgrad av åtminstone 98
%.
- 10 2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t a v,
att nämnda SiO_2 ingår i silikater, där övriga ämnen i silika-
tet har sådana egenskaper att molybdensilicid inte kan lege-
ras med ämnet eller ämnena ifråga sådana egenskaper att mo-
15 lybdensilicidens kristallgitters symmetri bibehålles.
3. Förfarande enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k -
n a t a v, att x bringas ligga i intervallet 0.4 - 0.6.
- 20 4. Förfarande enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k -
n a t a v, att x bringas ligga i intervallet 0.45 - 0.55.
5. Förfarande enligt krav 1, 2, 3 eller 4, k ä n n e -
t e c k n a t a v, att molybden delvis substitueras av Rh
25 eller W i materialet $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.
6. Elektriskt motståndsvärmeelement väsentligen bestående
molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial,
k ä n n e t e c k n a t a v, att det väsentligen består av
30 materialen $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ och Al_2O_3 , där vid tillverkningen SiO_2
tillförts med en reningsgrad av åtminstone 98 %.
7. Värmeelement enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a t a v

att x ligger i intervallet $0.4 - 0.6$.

8. Värmeelement enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a t a v, att x bringas ligga i intervallet $0.45 - 0.55$.

5

9. Värmeelement enligt krav 5, 6, 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a t a v, att molybden delvis substituerats av Rh eller W i materialet $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

0
1
2
3
4
5
6
7
8
9

Sammandrag.

Förfarande för tillverkning av ett värmeelement
väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av
5 detta grundmaterial.

Uppfinningen utmärkes av, att ett material väsentligen inne-
hållande $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ och Al_2O_3 tillverkas genom att en molyb-
denaluminosilicid ($\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$) blandas med SiO_2 , där SiO_2
10 har en renhetsgrad av åtminstone 98 %.

Uppfinningen avser även ett värmeelement.